



University of Groningen

Formation of poly-anions in liquid alloys. A study of the structure and thermodynamics of some alloys of alkali and post-transition metals

Reijers, Hendricus Theodorus Johannes

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1990

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Reijers, H. T. J. (1990). Formation of poly-anions in liquid alloys. A study of the structure and thermodynamics of some alloys of alkali and post-transition metals. Groningen: s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Dit proefschrift gaat over onderzoek aan binaire, vloeibare legeringen waarin sterke chemische verbindingen gevormd worden. Het betreft voornamelijk structuuronderzoek aan alkali-Pb en alkali-Sn legeringen door middel van neutronendiffractie en computersimulatie. De bedoeling van het hier beschreven onderzoek was om na te gaan of het bestaan van tetraëdrische $(\text{Pb}_4)^{4-}$ en $(\text{Sn}_4)^{4-}$ -ionen als geometrische eenheden door structuurmetingen bevestigd kon worden. Dergelijke ionen worden aangeduid als poly-anionen, Zintl-ionen of clusters. Begonnen is met neutronendiffractiemetingen aan K-Pb bij verschillende samenstellingen. De structuurfactor van vloeibaar KPb laat een schouder zien aan de hoge- q zijde van de hoofdpijk, die een aanwijzing vormt voor het bestaan van Pb_4 -tetraëders. Bovendien wordt de hoofdpijk van de structuurfactor voor alle onderzochte samenstellingen van de K-Pb legeringen voorafgegaan door een prepeak bij ongeveer 1 \AA^{-1} . De prepeak duidt op een superstructuur, d.w.z. de $(\text{Pb}_4)^{4-}$ -ionen worden bij voorkeur omgeven door K^+ -ionen. Door zorgvuldige Fourieranalyse is gebleken dat de eerste coördinatieschil van de radiële distributiefunctie van $\text{K}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}$ twee maxima bevat, die corresponderen met resp. de intra-cluster Pb-Pb afstand en de gemiddelde inter-cluster K-Pb afstand.

Vervolgens is een serie neutronendiffractiemetingen verricht aan vloeibaar $\text{A}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}$, waarin $\text{A}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ en Cs . In alle gevallen worden de structuurfactoren en de radiële distributiefuncties gekarakteriseerd door resp. een prepeak bij 1 \AA^{-1} en een dubbel maximum in de eerste coördinatieschil, behalve bij $\text{Na}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}$ waar de prepeak bij 1.3 \AA^{-1} ligt en de eerste coördinatieschil slechts een enkel maximum vertoont. In overeenstemming met de hierboven gegeven interpretatie van de twee maxima verhouden de hoogtes van het tweede maximum bij $\text{K}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}$, $\text{Rb}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}$ en $\text{Cs}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}$ zich als de verstrooiingslengtes van het alkalimetaal. Een Moleculaire Dynamica studie aan deze legeringen heeft aangetoond dat een systeem opgebouwd uit alkali-ionen en $(\text{Pb}_4)^{4-}$ -ionen een voortreffelijke beschrijving van de gemeten structuurfactoren geeft. Pogingen om de 3 eigenfrequenties van de vibratiemodes die karakteristiek zijn voor een tetraëdrisch gebouwd molecuul en die bekend zijn uit de molecuulfysica, te identificeren in het energiespectrum verkregen uit inelastische verstrooiingsexperimenten aan $\text{K}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}$ zijn tot dusver nog vruchteloos gebleven.

Voorts zijn neutronendiffractiemetingen verricht aan $\text{K}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ en $\text{Cs}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ met soortgelijke resultaten als die van de alkali-Pb legeringen, en aan twee samenstellingen van het Li-Ga systeem, $\text{Li}_{0.77}\text{Ga}_{0.23}$ en $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$, waarbij gebruik gemaakt is van ^7Li -isotoop dat een negatieve verstrooiingslengte heeft. De eerstgenoemde samenstelling correspondeert met een zgn. nullegering, d.w.z. een legering waarin de gemiddelde verstrooiingslengte nul is. Dit betekent in termen van het Bhatia-Thornton formalisme dat de enige bijdrage tot het structuurfactor komt uit de correlaties in concentratiefluctuaties. Uit de gemeten structuurfactor van $\text{Li}_{0.77}\text{Ga}_{0.23}$ volgt dat er sterke ordening van ionair karakter optreedt in de vloeistof. De equiatomaire legering komt overeen met een Zintl fase. Overeenkomstig het principe van Zintl vormen de Ga-atomen, die na opname van een elektron isoelektronisch zijn geworden met Si, een diamantrooster, een oneindig groot Zintl-ion dus. De lege holtes in dit rooster worden opgevuld door Li-atomen die eveneens een diamantrooster vormen. In deze structuur worden zowel een Li als een Ga-atoom door 4 Li en 4 Ga-atomen omringd. De metingen hebben aangetoond dat dit eveneens in de vloeistof het geval is. In tegenstelling tot de bovengenoemde alkali-groep IVb legeringen zijn er geen aanwijzingen voor clusters in Li-Ga.

Tenslotte is nog aandacht besteed aan de thermodynamische aspecten van $A_{0.5}Pb_{0.5}$ en $A_{0.5}Sn_{0.5}$ legeringen waarin A dezelfde betekenis heeft als hierboven. Met behulp van drop calorimetry is de temperatuurvariatie van het enthalpieverschil t.o.v. kamertemperatuur bepaald, waaruit de soortelijke warmte als functie van de temperatuur is berekend. Het anomale gedrag van de soortelijke warmte van de K, Rb en Cs legeringen vlak boven het smeltpunt kan verklaard worden op grond van een dissociatiemechanisme $(Pb_4)^{4-} \rightleftharpoons 4Pb^-$, terwijl de waarden van de soortelijke warmte van de Na legeringen in het metallische gebied blijven.